



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 031 537**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80107933.6

(51) Int. Cl.: C 07 D 301/12, C 07 D 303/04

(22) Anmeldetag: 16.12.80

(30) Priorität: 29.12.79 DE 2952755

(71) Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.07.81  
Patentblatt 81/27

(72) Erfinder: Pohl, Fritz, Dr., Karl-Marx-Strasse 5,  
D-3300 Braunschweig (DE)  
Erfinder: Rauleder, Gebhard, Dr., Mozartstrasse 20,  
D-5657 Haan (DE)  
Erfinder: Waldmann, Helmut, Dr.,  
Henry-T.-von-Böttinger-Strasse 15,  
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(54) Verfahren zur Herstellung von Oxiranen.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxiranen aus Olefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer Borverbindung, wobei die Umsetzung in einem Lösungsmittel mit weitgehend wasserfreiem Wasserstoffperoxid erfolgt, aus dem Reaktionsgemisch Oxiran und unumgesetztes Olefin abgetrennt, Wasserstoffperoxid zugesetzt, dann Wasser abgetrennt und die verbleibende Lösung erneut mit Olefin umgesetzt wird.

EP 0 031 537 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen-Bayerwerk  
Gai/MKI

Verfahren zur Herstellung von Oxiranen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oxiranen aus Olefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators auf Basis Bor.

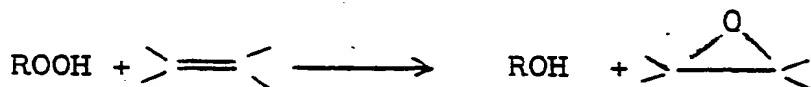
Oxirane finden Verwendung auf dem Gebiet der Lacke, zur Herstellung von Polyethern, Polyurethanen, Epoxidharzen, Detergentien, Glykolen und einer Vielzahl von organischen Zwischenprodukten (s. beispielsweise US-PS 2,412,136).

Es ist bekannt, daß man Oxirane nach der Chlorhydrinmethode durch Umsetzung von Olefinen mit Chlor im alkalischen Medium und nachfolgender Behandlung mit Basen herstellen kann. Ein grundsätzlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß salzhaltige umweltbelastende Abwässer und unerwünschte chlorierte Nebenprodukte gebildet werden (s. Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 10, Seite 565 (3. Auflage)).

Ethylenoxid, eine wichtige Verbindung aus der Gruppe der Oxirane, wird technisch durch Oxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart von Silberkatalysatoren hergestellt (s. beispielsweise US-PS 2,693,474). Eine Übertragung dieser Methode auf höhere Olefine scheiterte bislang, da dann in großem Ausmaß Nebenreaktionen ablaufen, welche die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens entscheidend vermindern (s. US-PS 2,412,136).

Le A 20 131-Ausland

Ein weiteres Syntheseprinzip beruht auf der Umsetzung von Olefinen mit organischen Hydroperoxiden in Gegenwart von Katalysatoren (s. DE-AS 14 68 012). Diese Verfahren haben den entscheidenden Nachteil, daß das organische Hydroperoxid ROOH, wobei R z.B. einen niedermolekularen Rest, wie t-Butyl oder Cumyl bedeuten kann, gemäß nachstehender Gleichung während der Reaktion in den entsprechenden Alkohol ROH umgewandelt wird:



Es fällt somit der dem eingesetzten Hydroperoxid entsprechende Alkohol als Koppelprodukt an, was eine Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens von der Verwertbarkeit dieses Alkohols mit sich bringt. Falls er nicht verwertet werden kann, muß er über mehrere Verfahrensstufen in das entsprechende Hydroperoxid zurückverwandelt werden, was besonderen technischen Aufwand erfordert.

Weiterhin ist es bekannt, Olefine mit einer Percarbonäure in die entsprechenden Oxirane umzuwandeln (s. N. Prileschajew, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909)). Die Percarbonäuren lassen sich in einer Gleichgewichtsreaktion aus Wasserstoffperoxid und einer Carbonsäure in Gegenwart von starken Säuren, wie Schwefelsäure, herstellen (s. S. N. Lewis in R. L. Augustin "Oxidation", Vol. 1, S. 216, Marcel Dekker Verlag, New York (1969)).

Bei der Umsetzung der dabei erhaltenen Percarbonäure mit Olefinen können Oxiranverluste auftreten, da die im Reaktionsgemisch vorhandene Mineralsäure die Aufspaltung des primär gebildeten Oxirans bewirken kann

Le A 20 131

(D. Swern "Organic Peroxides", Vol. 2, S. 436,  
Wiley Interscience (1971)).

Eine weitere Methode zur Herstellung von Oxiranen beruht auf der Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in 5 Gegenwart von Katalysatoren. So wird z.B. in der BE-PS 838 953 die Verwendung von Arsenverbindungen als Katalysatoren beschrieben. Die Anwendung von Arsen als Katalysator stellt jedoch wegen der hohen Toxizität dieses Elements ein Problem dar und gleichzeitig besteht die 10 Notwendigkeit, zur Erzielung akzeptabler Ausbeuten sehr hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid zu verwenden (s. DE-OS 29 16 834).

Ein anderes Katalysatorsystem wird in der DE-OS 20 12 049 beschrieben. Gemäß Beispiel 58 wurde Cyclohexen mit Wasser- 15 stoffperoxid in Gegenwart einer Zinn- und einer Borverbindung als Katalysator umgesetzt. Dabei wurde bei einem Wasserstoffperoxid-Umsatz von etwa 12 % Cyclohexenoxid mit einer Selektivität von 65 % erhalten. Das ist für eine technische Anwendung völlig unbefriedigend.

20 Eine Verbesserung dieser Methode konnte dadurch erreicht werden, daß man das mit  $H_2O_2$  eingebrachte und während der Reaktion gebildete Wasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernte.

So wird in der DE-OS 27 52 626 und der DE-OS 28 03 791 25 die Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen, Arsenverbindungen oder Borverbindungen als Katalysatoren beschrieben, wobei die Reaktion zwischen 0 und 120°C durchgeführt und das im Verlauf der Reaktion gebildete und mit dem Wasser- 30 stoffperoxid eingeführte Wasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

Le A 20 131

Ein besonderer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß Wasser nur dann während der Reaktion durch Destillation entfernt werden kann, wenn der Siedepunkt des eingesetzten Olefins über dem Siedepunkt des Wassers liegt. Dadurch ist

5 dieses Verfahren ungeeignet zur Herstellung so wichtiger Epoxide wie z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid. In Fällen, in denen das Wasser mit dem Olefin ein Azeotrop bildet oder zur azeotropen Entfernung des Wassers ein geeignetes zusätzliches Lösungsmittel eingesetzt wird, kann die

10 Temperatur für die Reaktion nicht mehr frei gewählt werden, da diese durch den Siedepunkt des Azeotrops festgelegt ist. In den Fällen, in denen das Wasser durch den Epoxidationskatalysator gebunden wird, sind große Katalysatormengen und eine technisch aufwendige Regeneration des Katalysators

15 erforderlich.

Eine Vereinfachung dieser verfahrenstechnisch aufwendigen Methode, die zur Herstellung von technisch so wichtigen Oxiranen wie Ethylenoxid und Propylenoxid ungeeignet ist, wird in der DE-OS 29 16 834 beschrieben. Dabei werden

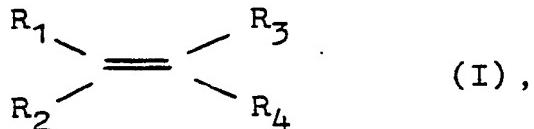
20 Olefine mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Borverbindungen bei einer Reaktionstemperatur von 120 bis 200°C umgesetzt, ohne das Reaktionswasser abzudestillieren. Ein grundsätzlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Notwendigkeit, hohe Temperaturen im Bereich von 120 bis 200°C anwenden zu müssen. In diesem Temperaturbereich befindet sich Wasserstoffperoxid in einem metastabilen Zustand, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit exponentiell mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Das wirft große Sicherheitstechnische Probleme auf. Wie aus der

25 DE-OS 29 16 834, Seite 11, Zeile 5 ff. hervorgeht, muß zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids im sauren Milieu gearbeitet werden. Dabei tritt aber als großer Nachteil eine Aufspaltung der Oxirane auf, was nur dadurch

Le A 20 131

eingeschränkt werden kann, daß man noch Puffersubstanzen, wie Amine, zur Reaktionsmischung gibt. Die Amine können ihrerseits von Wasserstoffperoxid ebenfalls oxidiert werden. Weiterhin ist das Problem der Aufarbeitung des  
 5 Reaktionsgemisches, der Isolierung des Oxirans und der Rückführung von nicht-umgesetztem Wasserstoffperoxid und Olefin und Kreislaufführung des verwendeten Lösungsmittels noch nicht gelöst. Die Lösung dieser Probleme ist aber notwendig, um ein technisch und wirtschaftlich brauchbares  
 10 Verfahren zur Verfügung zu haben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Oxirane aus Olefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer Borverbindung herstellen kann, wenn man  
 a) ein Olefin der allgemeinen Formel



- 15        worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkenyl,  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Naphthyl bedeuten und/oder  
 20        worin  $R_1$  und  $R_2$  durch eine Kohlenstoffkette von bis zu 12 Kohlenstoffatomen miteinander verbunden sein können und/oder  
 worin  $R_1$  und  $R_3$  zusammen mit der zu epoxidierenden Doppelbindung ein 1- bis 3-cyclisches Ringsystem mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können und  
 25        worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  gegebenenfalls als Substituenten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl,

- C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkenyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Carboxy oder Halogen enthalten können, wobei zwischen dem Kohlenstoffatom, das als Substituenten Alkoxy, Hydroxy, Carboxy oder Halogen enthält, und der zu epoxidierenden Doppelbindung mindestens noch ein Kohlenstoffatom dazwischen steht,
- 5 mit einer weitgehend wasserfreien Lösung von Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 30 bis 110°C und bei einer Reaktionszeit, die je nach Reaktivität des eingesetzten Olefins zwischen 15 Minuten und 5 Stunden beträgt, umsetzt,
- b) das entstandene Oxiran und das nicht umgesetzte Olefin abtrennt,
- c) vor, während und/oder nach der Abtrennung von Oxiran und Olefin der Reaktionsmischung die Menge Wasserstoffperoxid zusetzt, die bei der Reaktion verbraucht worden ist,
- d) nach Durchführung der Schritte b) und c) aus dem Gemisch das Wasser weitgehend entfernt und
- e) die so erhaltene, weitgehend wasserfreie Lösung von Wasserstoffperoxid und der Borverbindung im Lösungsmittel erneut mit dem Olefin umsetzt.
- 20 Im einzelnen seien als beispielsweise in das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Olefine genannt: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Butadien, 1-Penten, 2-Penten, 2-Methyl-1-butene, 2-Methyl-2-butene, Isopren, 2,3-Dimethyl-2-butene, 3,3-Dimethyl-1-butene, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 25 1-Octen, Diisobutylen, 1-Nonen, 1-Decen, Limonen, Pinen, Myrcen, Camphen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclooctadien, Stilben, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, Sojaöl, Dihydromyrcenol, 30 Safrol, Methylencyclopentan, Methylencyclohexan, 4-Chlor-1-butene und 5,6-Dichlor-1-cycloocten. Es sind auch Oligomere und Polymere der genannten Olefine, soweit sie wenigstens eine Doppelbindung im Molekül enthalten, im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar, wie beispielsweise 35 Polyisopren, Polybutadien und Polychloropren.

Le A 20 131

Bevorzugt zur Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Olefine gemäß der vorstehenden Formel (I), worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, jedoch mindestens einer der Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>- bis 5 C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Naphthyl bedeuten und/oder worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> durch eine Kohlenwasserstoffkette von bis zu 12 Kohlenstoffatomen miteinander verbunden sein können und/oder 10 worin R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> zusammen mit der zu epoxidierenden Doppelbindung ein 1- bis 3-cyclisches Ringsystem mit bis zu 12 C-Atomen bilden können und worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gegebenenfalls als Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkenyl, -Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Fluor oder Chlor enthalten können, wobei zwischen dem Kohlenstoffatom, das als Substituenten Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, 15 Fluor oder Chlor enthält, und der zu epoxidierenden Doppelbindung mindestens noch ein Kohlenstoffatom dazwischen steht.

Als Beispiele für derartige Olefine seien im einzelnen 20 genannt:  
2-Buten, 2-Penten, 2-Methyl-2-butene, Isopren, 2,3-Dimethyl-2-butene, 2-Hexen, 3-Hexen, Limonen, Pinen, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclooctadien, Stilben, Vinylcyclohexen, 25 Dicyclopentadien, Polybutadien, Methylencyclopentan und Methylencyclohexan.

Besonders bevorzugt wird in das erfindungsgemäße Verfahren als Olefin 2,3-Dimethyl-2-butene eingesetzt.

Als Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren 30 sind beispielsweise geeignet:  
Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanol, Pentanol, Cyclohexanol, Ethylenglykol, Propylen-glykol; Ether, wie Isopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethyleneglycoldimethylether, Diethyleneglycoldi-

ethylether; N-substituierte Säureamide, wie Dimethylformamid, sowie N-Methyl-pyrrolidon, Sulfolan und die Ester und Alkylamide von Phosphorsäuren und Phosphonsäuren, wie Triethylphosphat, Tributylphosphat, Trihexylphosphat, Tri-(2-ethyl-hexyl)-phosphat, Trioctylphosphat und Methanphosphonsäuredimethylester. Geeignet sind weiterhin die Phosphorsäurederivate und Phosphonsäurederivate, die in der DE-OS 20 38 319 als Lösungsmittel für Wasserstoffperoxid beschrieben sind.

- 10 Bevorzugte Lösungsmittel sind Dioxan, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykol-diethylether, Tributylphosphat und Methanphosphonsäuredimethylester.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Methanphosphonsäuredimethylester und Tributylphosphat.

- 15 Verwendet werden können auch Gemische der angegebenen Lösungsmittel.

Der Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Temperaturbereich von 30 bis 110°C durchgeführt. Bevorzugt arbeitet man hier bei 50 bis 105°C, besonders bevorzugt 20 bei 50 bis 100°C.

Neben der Arbeitsweise unter isothermen Bedingungen, d.h. Einhaltung einer einheitlichen Temperatur während der gesamten Umsetzung, kann man die Umsetzung auch unter Ausbildung eines sogenannten Temperaturgradienten durchführen, der im allgemeinen mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Man kann aber auch die Umsetzung so führen, daß sich mit dem Fortschreiten der Reaktion ein Gradient fallender Temperatur ausbildet.

Die Reaktionszeit für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt, je nach der Reaktivität des eingesetzten Olefins zwischen 15 Minuten und 5 Stunden. Die Reaktivitäten einiger Olefintypen sind aus folgender Tabelle ersichtlich  
 5 (s. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. VI, S. 83, Interscience Publishers, New York, 1967), in der Alk für Alkyl und Ar für Aryl steht:

Olefin	relative Reaktivität	Olefin	relative Reaktivität
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	$\text{Alk} > \text{C}=\text{CH}_2$	500
$\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	11	Cyclohexen	675
$\text{Alk}-\text{CH}=\text{CH}_2$	25	Cyclohepten	900
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$	27	Cyclopenten	1000
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2$	60	$\text{Alk} > \text{C}=\text{CH}-\text{Alk}$	6500
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Alk}$	240	$\text{Alk} > \text{C}=\text{C} < \text{Alk}$	$\gg 6500$
$\text{Ar} > \text{C}=\text{CH}_2$	250		
$\text{Alk}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Alk}$	500		

Bei Olefinen mit relativen Reaktivitäten im Bereich 1 bis  
 10 250 beträgt die Reaktionszeit im allgemeinen zwischen 1,5 und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 1,8 und 4 Stunden, bei Olefinen mit relativen Reaktivitäten im Bereich über 250 beträgt die Reaktionszeit im allgemeinen 15 Minuten bis 1,5 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 1,2 Stunden.

Das Molverhältnis von Olefin zu Wasserstoffperoxid kann beispielsweise 0,1 : 1 bis 30 : 1 betragen. Bevorzugt wird ein Molverhältnis von 0,5 : 1 bis 20 : 1 angewendet. Besonders vorteilhaft ist es, ein Molverhältnis von

- 5 Olefin zu Wasserstoffperoxid von 0,8 : 1 bis 10 : 1 anzuwenden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann bei den verschiedensten Drucken durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Drucke im Bereich von 1 bis 100 bar.

- 10 Bevorzugt arbeitet man bei Drucken, die sich bei gegebener Reaktionstemperatur im geschlossenen Gefäß von selbst einstellen.

Für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Borverbindung kommen beispielsweise katalytisch wirkende Boroxide, Borsäuren, Salze

- 15 und Ester der Borsäuren, Borhalogenverbindungen, Borphosphate und komplexe Borverbindungen in Frage.

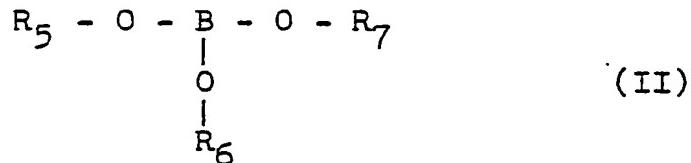
Als Borsäuren seien genannt: Orthoborsäure, Metabor- säure und Tetraborsäure. Als Salze eignen sich die Alkali- und Erdalkalisalze dieser Säuren sowie ihre Zink- und

- 20 Aluminiumsalze. Beispielsweise seien genannt:

Natriumorthoborat, Natriummetaborat, Natriumtetraborat, Lithiumorthoborat, Lithiummetaborat, Lithiumtetraborat, Kaliumorthoborat, Kaliummetaborat, Kaliumtetraborat, Magnesiumorthoborat, Magnesiummetaborat, Magnesiumtetra- borat, Calciumorthoborat, Calciummetaborat, Calcium- tetraborat, Zinkorthoborat, Zinkmetaborat, Zinktetra- borat, Aluminiumorthoborat, Aluminiummetaborat und Aluminiumtetraborat.

Le A 20 131

Als Borsäureester kommen Verbindungen der allgemeinen Formel:



in Frage, wobei  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls durch Hydroxyl, Fluor, Chlor,

- 5     $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkoxy oder Phenyl substituierte  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_5$ - bis  $C_7$ -Cycloalkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkyl substituierte Phenylgruppe stehen können. Als  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  seien beispielsweise genannt:
- 10    Chlormethyl, Hydroxymethyl,  $\beta$ -Hydroxyethyl,  $\beta$ -Methoxyethyl, 3-Propoxypipropyl, Toluyl, Ethylphenyl, Propylphenyl und tert. Butylphenyl.

Als Borsäureester seien beispielsweise genannt:

- 15    Borsäure-tri-methylester, Borsäure-tri-ethylester, Borsäure-tri-n-hexylester, Borsäure-tri-cyclohexylester, Borsäure-tri-( $\beta$ -methoxyethyl)ester, Borsäure-tri-( $\beta$ -fluorethyl)ester, Borsäure-tri-phenylester, Borsäure-tri-(*p*-chlorphenyl)ester, Borsäure-tri-(*p*-methoxyphenyl)ester, Borsäure-tri-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester.
- 20    Als Halogenverbindungen des Bors seien Bortrifluorid und Bortrichlorid genannt. Als komplexe Borverbindungen des Bors kommen Verbindungen in Frage, die Addukte von Alkoholen der allgemeinen Formel  $R_8$ -OH, von Alkoholaten der allgemeinen Formel  $R_8$ -OMe, von Ethern der allge-

meinen Formel  $R_8-O-R_9$ , von Carbonsäuren der allgemeinen Formel  $R_8-COOH$  oder von Halogenwasserstoff an Verbindungen der allgemeinen Formel II, Bortrifluorid oder Bortrichlorid darstellen, wobei  $R_8$  und  $R_9$  die in der 5 allgemeinen Formel II für  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  angegebene Bedeutung besitzen und Me für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetalls sowie für ein Äquivalent von Zink oder Aluminium stehen kann. Beispielsweise seien genannt:

10 Tetramethoxyborsäure, Lithiumtetramethoxyborat, Natriumtetramethoxyborat, Magnesiumditetramethoxyborat, Zinkditetramethoxyborat, Bortrifluoriddimethyletherat, Bortrifluoriddimethyletherat, Bortrifluoridessigsäure, Bortrifluoridpropionsäure, Tetrafluorborsäure, Natriumtrimethoxymonoclohexyloxiborat.

15 Weiterhin sei erwähnt, daß auch Borsäureanhydrid verwendet werden kann.

Bevorzugt wird in das erfindungsgemäße Verfahren  $B_2O_3$  oder  $H_3BO_3$  eingesetzt, insbesondere die Orthoborsäure  $H_3BO_3$ .

20 Es können selbstverständlich auch mehrere Borverbindungen gleichzeitig eingesetzt werden.

Das Gewichtsverhältnis von eingesetzter Menge an Wasserstoffperoxid zur Katalysatormenge kann beispielsweise 1 : 1 bis 20 : 1 betragen. Vorzugsweise arbeitet man 25 bei einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt bei einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 5 : 1.

Der Wasserstoffperoxidgehalt in dem zur Epoxidation verwendeten Lösungsmittel kann beispielsweise 1 bis

Le A 20 131

30 Gew.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Wasserstoffperoxidgehalt 2 bis 20 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Wasserstoffperoxidgehalt von 5 bis 15 Gew.-%.

Der Wassergehalt der zur Epoxidation verwendeten Lösung von Wasserstoffperoxid und Borverbindung in einem der angegebenen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Geringe Wassermengen bis 1 Gew.-% sind im allgemeinen nicht störend. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Wassergehalt von unter 0,5 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist es, die Umsetzung mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung durchzuführen, die weniger als 0,1 Gew.-% Wasser enthält.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den für Umsetzungen dieser Art üblichen Vorrichtungen erfolgen. Beispielsweise sind Rührwerkskessel, Siedereaktoren, Röhrenreaktoren, Schlaufenreaktoren und Schleifenreaktoren geeignet.

Als Werkstoffe für die Apparate zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können verschiedene Materialien verwendet werden. Beispielsweise sind geeignet: Glas, Edelstahl, Nickellegierungen, Zirkon, Tantal oder emailliertes Material.

Die Reaktionswärme kann durch innen- oder außenliegende Kühler abgeführt werden. Zur Ableitung der Reaktionswärme kann die Umsetzung auch unter Rückfluß, beispielsweise in Siedereaktoren, durchgeführt werden.

Das Olefin kann auf verschiedene Art in die für die Umsetzung verwendete Vorrichtung eingebracht werden.

Man kann es gemeinsam mit der Lösung, die das Wasserstoffperoxid und die Borverbindung enthält, in der Reaktorabgebin oder das Olefin und die Lösung getrennt voneinander dem Reaktor zuführen.

- 5 Weiterhin ist es möglich, das Olefin und die Wasserstoffperoxid-Lösung zusammen mit der Borverbindung an verschiedenen Stellen in die Reaktoreinheit zu leiten.  
Bei Verwendung mehrerer, in Kaskade geschalteter  
Reaktoren kann es zweckmäßig sein, das gesamte Olefin  
10 in den ersten Reaktor einzubringen. Man kann aber auch  
die Zugabe des Olefins auf die verschiedenen Reaktoren  
aufteilen.

- Aus dem nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisch wird in Schritt b) das entstandene Oxiran und das nicht-  
15 umgesetzte Olefin abgetrennt. Diese Abtrennung kann gemeinsam oder nacheinander durchgeführt werden, beispielsweise durch Destillation oder Extraktion. Bei dieser Abtrennung kann das während der Reaktion gebildete und ggf.  
20 das mit dem Frisch-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingebrachte Wasser oder ein Teil davon mitentfernt werden.

- Im Schritt c) wird die Menge Wasserstoffperoxid, die bei der Umsetzung verbraucht worden ist, zugesetzt. Der Schritt c) kann vor, während und/oder nach Schritt b)  
25 durchgeführt werden. Das Wasserstoffperoxid kann im allgemeinen in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt werden.

- In Schritt d) wird aus dem nach Durchführung der Schritte b) und c) vorliegenden Gemisch Wasser abgetrennt, z.B.  
durch Destillation, Extraktion oder Adsorption. Das abzutrennende Wasser kann aus der zugegebenen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung stammen, sowie während der Umsetzung  
30 von Olefin zu Oxiran gebildetes Wasser sein.

Le A 20 131

Im Schritt e) wird anschließend die so erhaltene, weitgehend wasserfreie Lösung von Wasserstoffperoxid und der Borverbindung im Lösungsmittel erneut mit dem Olefin umgesetzt.

- 5 Im Falle der gemeinsamen Abtrennung von Oxiran, nicht umgesetztem Olefin und gegebenenfalls Reaktionswasser in Schritt b) kann eine Auftrennung dieses Gemisches in seine Komponenten beispielsweise durch Destillation, Extraktion, Absorption, Adsorption oder Extraktivdestillation er-
- 10 folgen. Das nicht umgesetzte Olefin kann, gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und nach Zugabe der bei der Umsetzung verbrauchten Menge an Olefin, erneut mit der weitgehend wasserfreien Lösung von Wasserstoffperoxid und der Borverbindung im Lösungsmittel umgesetzt werden.
- 15

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen. So kann bei niedrigen Reaktionstemperaturen gearbeitet werden, wodurch schnell verlaufende Wasserstoffperoxid-Zersetzung vermieden werden und aufwendige sicherheitstechnische Maßnahmen eingespart werden können. Die Reaktionstemperatur ist innerhalb der beanspruchten Grenzen frei wählbar, da keine Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom Siedepunkt des Olefins vorliegt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Gesamtverfahren zur Herstellung von Oxiranen zur Verfügung gestellt, bei dem der Katalysator, nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid und nicht umgesetztes Olefin im Kreis geführt und wieder verwendet werden kann. Im übrigen sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Vielzahl von Oxiranen herstellbar, die mit hoher Selektivität und Reinheit auf wirtschaftlich vorteilhafte Weise erhalten werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbaren guten Ergebnisse sind ausgesprochen überraschend, da gemäß dem Stand der Technik bei Reaktionstemperaturen von 0 bis 120°C nur dann gute Ergebnisse erhalten werden können, wenn das Reaktionswasser direkt nach dem Entstehen aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Entfernt man das Reaktionswasser nicht in dem Maße, wie es gebildet wird, aus dem Reaktionsgemisch, so sind gemäß dem Stand der Technik Reaktionstemperaturen von 10 120 bis 200°C anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert, ohne es darauf einzuschränken. Sämtliche Prozentangaben stellen, soweit nichts anderes gesagt wird, Gewichtsprozente dar.

Beispiel 1

168 g/h Tetramethylethylen (2 Mol) werden in einer Rührkesselkaskade, bestehend aus 2 Kesseln, mit 1370,6 g/h einer weitgehend wasserfreien Lösung, bestehend aus  
5 20,6 g Orthoborsäure (0,33 Mol), 68 g Wasserstoffperoxid (2 Mol) und Tributylphosphat bei einer Reaktionstemperatur von 80°C und einer Verweilzeit von einer Stunde umgesetzt. Dabei wird ein Wasserstoffperoxid-Umsatz von 34,5 % erzielt. Tetramethyloxiran wird mit einer Selektivität  
10 von 98 %, bezogen auf Wasserstoffperoxid, gebildet.

Aus dem Reaktionsgemisch wird anschließend in einer Destillationseinheit Tetramethylethylen, Tetramethyloxiran und ein Teil des Reaktionswassers abdestilliert. Das Sumpfprodukt aus der Destillation, bestehend aus Wasser,  
15 nicht umgesetztem Wasserstoffperoxid und Orthoborsäure, wird mit soviel Wasserstoffperoxid als wässriger Lösung versetzt, wie bei der Reaktion verbraucht worden ist. Das resultierende Gemisch wird in einer zweiten Destillationseinheit vom Wasser befreit und die resultierende,  
20 weitgehend wasserfreie Lösung von Orthoborsäure, Wasserstoffperoxid und Tributylphosphat wird in die Reaktionseinheit zurückgeführt und erneut mit Tetramethylethylen umgesetzt.

Das Kopfprodukt aus der ersten Destillationseinheit,  
25 bestehend aus Tetramethylethylen, Tetramethyloxiran und Wasser wird in einer dritten Destillationseinheit getrennt. Tetramethylethylen wird zusammen mit dem Wasser als Kopfprodukt erhalten, es wird nach Abtrennung des Wassers und Zugabe von soviel Frisch-Tetramethylethylen,  
30 wie bei der Reaktion verbraucht wurde, in die Reaktionseinheit zurückgeführt und mit der weitgehend wasser-

freien Lösung von Wasserstoffperoxid, Orthoborsäure und Tributylphosphat umgesetzt. Das in der dritten Destillationseinheit als Sumpfprodukt erhaltene Tetramethyloxiran wird in einer vierten Destillationseinheit 5 als Kopfprodukt erhalten.

Beispiel 2

In einem Autoklaven werden 210 g 3,3-Dimethyl-1-buten (2,5 Mol) vorgelegt und mit 34 g Orthoborsäure (0,55 Mol) sowie 1750 g einer nahezu wasserfreien, 4,8 Gew.-%-igen 10  $H_2O_2$ -Lösung in: Methanphosphonsäuredimethylester (2,5 Mol) versetzt, mit 10 bar Stickstoff überlagert und 3 Stunden auf 110°C erwärmt. In dem Reaktionsgemisch werden gaschromatographisch 0,58 Mol t-Butyloxiran sowie jodometrisch 1,95 Mol Wasserstoffperoxid bestimmt. Dies entspricht einem Umsatz von 26 % und einer Selektivität von 15 89 % bezüglich des Wasserstoffperoxids.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

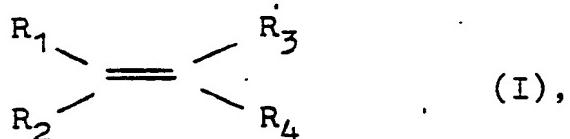
Beispiel 3

20 In einem Autoklaven wurden 216 g einer nahezu wasserfreien, 11,2 Gew.-%-igen  $H_2O_2$ -Lösung in Tributylphosphat (0,71 Mol) vorgelegt, mit 4 g Orthoborsäure (0,06 Mol) und 194 g Propylen (4,64 Mol) versetzt, mit 10 bar Stickstoff überlagert und 2 Stunden auf 80°C erhitzt.  
25 In dem Reaktionsgemisch wurden gaschromatographisch 0,11 Mol Propylenoxid sowie jodometrisch 0,56 Mol Wasserstoffperoxid bestimmt.

Le A 20 131

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von Oxiranen aus Olefinen und Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer Borverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) ein Olefin der allgemeinen Formel



5

worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>- C<sub>12</sub>- Cycloalkyl, Phenyl oder Naphthyl bedeuten und/oder worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> durch eine Kohlenwasserstoffkette von bis zu 12 Kohlenstoffatomen miteinander verbunden sein können und/oder worin R<sub>1</sub> mit R<sub>3</sub> zusammen mit der zu epoxidierenden Doppelbindung ein 1- bis 3-cyclisches Ringsystem mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können und worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gegebenenfalls als Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>- Alkenyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Carboxy oder Halogen ent-

Le A 20 131

halten können, wobei zwischen dem Kohlenstoffatom, daß als Substituenten Alkoxy, Hydroxy, Carboxy oder Halogen enthält, und der zu epoxidierenden Doppelbindung mindestens noch ein Kohlenstoffatom dazwischen steht,

mit einer weitgehend wasserfreien Lösung von Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur 30 bis 110°C und bei einer Reaktionszeit, die je nach Reaktivität des eingesetzten Olefins zwischen 15 Minuten und 5 Stunden beträgt, umsetzt,

- 10 b) das entstandene Oxiran und das nicht umgesetzte Olefin abtrennt,
- c) vor, während und/oder nach der Abtrennung von Oxiran und Olefin der Reaktionsmischung die Menge Wasserstoffperoxid zusetzt, die bei der Reaktion verbraucht worden
- 15 ist,
- d) nach Durchführung der Schritte b) und c) aus dem Gemisch das Wasser weitgehend entfernt und
- e) die so erhaltene, weitgehend wasserfreie Lösung von Wasserstoffperoxid und der Borverbindung im Lösungsmittel erneut mit dem Olefin umsetzt.
- 20 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin eine Verbindung aus der Gruppe 2-Buten, 2-Penten, 2-Methyl-2-but-en, Isopren, 2,3-Dimethyl-2-but-en, 2-Hexen, 3-Hexen, Limonen, Pinen, Caclohexen, Cycloocten, Cyclooctadien, Stilben, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, Polybutadien, Methylencyclopantan und Methylencyclohexan einsetzt.
- 25 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Alkohole, Ether, N-substituierte Säureamide, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan und/oder Ester und/oder Alkylamide von Phosphorsäuren oder Phosphonsäuren oder Gemische dieser Lösungsmittel einsetzt.

Le A 20 131

- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Olefin zu Wasserstoffperoxid 0,1 : 1 bis 30 : 1 beträgt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Drucken im Bereich von 1 bis 100 bar durchgeführt wird.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von eingesetzter Menge an Wasserstoffperoxid zur Menge an Borverbindung 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b) die Abtrennung von gebildetem Oxiran und nicht umgesetztem Olefin gemeinsam oder nacheinander durch Destillation oder Extraktion durchgeführt wird.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b) das während der Reaktion gebildete Wasser ganz oder teilweise mitentfernt wird.
- 9) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8., dadurch gekennzeichnet, daß man Oxiran, nicht umgesetztes Olefin und gegebenenfalls Reaktionswasser in Schritt b) gemeinsam abtrennt und dieses Gemisch in seine Komponenten auf trennt durch Destillation, Extraktion, Absorption, Adsorption oder Extraktivdestillation.
- 10) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9 , dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt b) abgetrennte, nicht umgesetzte Olefin nach vorheriger Reinigung und nach Zugabe der bei der Reaktion verbrauchten Menge an Olefin erneut umsetzt.

Le A 20 131



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

**0031537**  
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 7933.6

<b>EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</b>			<b>KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)</b>
<b>Kategorie</b>	<b>Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile</b>	<b>betrifft Anspruch</b>	
D, X	<p><u>DE - A1 - 2 916 834 (PRODUITS CHIMIQUES)</u> UGINE KUHLMANN) * Ansprüche 1, 2, 5, 10 *</p> <p>---</p>	1,3, 6-9	C 07 D 301/12 C 07 D 303/04
D	<p><u>DE - A1 - 2 803 791 (PRODUITS CHIMIQUES)</u> UGINE KUHLMANN) * Ansprüche 1, 18, 19 *</p> <p>---</p> <p>Patents Abstracts of Japan Band 3, Nr. 14, 8. Februar 1979 Seite 40C36 &amp; JP - A - 53 - 137903 ---</p>	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
P	<p>Patents Abstracts of Japan Band 4, Nr. 22, 23. Februar 1980 Seite 46C74 &amp; JP - A - 54 - 160310 (19.12.1979) ---</p>		C 07 D 301/12 C 07 D 303/04
D, A	<p><u>DE - A1 - 2 752 626 (PRODUITS CHIMIQUES)</u> UGINE KUHLMANN) ----</p>		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	01-04-1981	FROELICH	

THIS PAGE BLANK (USPTO)